

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-309897

(P2000-309897A)

(43) 公開日 平成12年11月7日 (2000.11.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 2 5 D 5/36		C 2 5 D 5/36	4 K 0 2 4
C 2 3 G 1/06		C 2 3 G 1/06	4 K 0 5 3
	1/08		
C 2 5 D 5/26		C 2 5 D 5/26	F
C 2 5 F 1/06		C 2 5 F 1/06	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-118126

(22) 出願日 平成11年4月26日 (1999. 4. 26)

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 野口 之彦

茨城県鹿嶋市大字光3番地 住友金属工業株式会社鹿島製鉄所内

(72) 発明者 元山 卓也

茨城県鹿嶋市大字光3番地 住友金属工業株式会社鹿島製鉄所内

(74) 代理人 100081352

弁理士 広瀬 章一

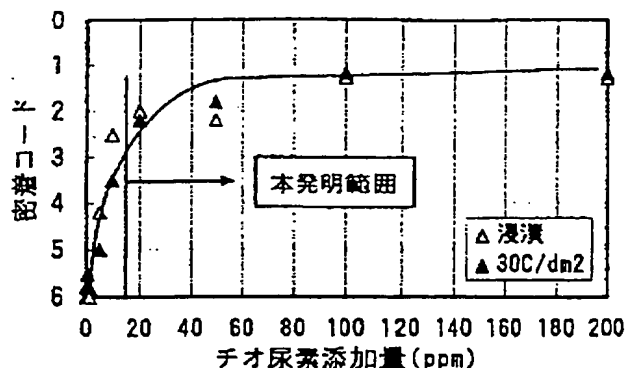
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Zn系合金電気めっき鋼板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 0.01~10wt%のCo、Fe、Ni、Cr、Mnの少なくとも1種以上およびC、H、Oからなる高分子有機物を含有する複合Zn系合金電気めっき鋼板のめっき密着性の安定化を図る。

【解決手段】 チオ尿素を15ppm以上500ppm以下添加した酸洗液にて、浸漬または30c/dm<sup>2</sup>以上の電気量にて電解酸洗を行い、次いで電気めっきを行う。



(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 チオ尿素を 15ppm 以上 500ppm 以下添加した酸洗液にて、浸漬酸洗または電解酸洗を行い、次いで Zn 系合金の電気めっきを行うことを特徴とするめっき密着性に優れた Zn 系合金電気めっき鋼板の製造方法。

【請求項 2】  $30\text{c/dm}^2$  以上の電気量にて前記電解酸洗を行う請求項 1 記載の電気めっき鋼板の製造方法。

【請求項 3】 前記 Zn 系合金が、Co、Fe、Ni、Cr、および Mn から成る群から選んだ 1 種または 2 種以上を含有する Zn 系合金である請求項 1 または 2 記載の電気めっき鋼板の製造方法。

【請求項 4】 前記 Zn 系合金が、Co、Fe、Ni、Cr、および Mn から成る群から選んだ 1 種または 2 種以上、合計で 0.01～10wt%、および C、H、O からなる高分子有機物を C 含有量が 0.01～10wt% 含有する複合 Zn 系合金である請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の電気めっき鋼板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、めっき皮膜の密着性を改善した Zn 系合金電気めっき鋼板の製造方法、特に、高分子有機物を含有する複合 Zn 系合金電気めっき鋼板の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、自動車の防錆性能を向上させるために、Zn 系合金電気めっき鋼板が使用されている。現在この種のめっき鋼板としては、Zn-Ni 系、Zn-Fe 系等、様々な Zn 系合金の電気めっきが採用されているが、Zn 系合金電気めっきは、Znめっきに比べ耐食性に優れている反面、めっき皮膜の内部応力が高く、素地鋼板との密着性に劣るという欠点がある。

【0003】従来にあっても、主に母材表面の状態を改善してめっき密着性を解決する手段として、いくつかの方法が提案されている。例えば、特開昭 63-140098 号公報では、めっき前に鋼板表面を砥粒入り研磨材で研磨する方法や、さらに鋼板表面を砥粒入り研磨材で研磨した後、Zn 系合金めっき液中にて電流密度が  $1\sim 10\text{A/dm}^2$  で鋼板上に  $0.1\sim 2\text{g/m}^2$  の Zn 系合金めっきを施し、引き続いて同系のめっき液にて通常の Zn 系合金電気めっきを施す方法が開示されている。

【0004】特開平 5-230689 号公報では、めっき前処理として表面研磨し、引き続き 10 秒以下の酸洗処理（電解酸洗も含む）を施し、次いで電気めっきを施す方法が開示されている。

【0005】いずれの方法にあっても、酸洗処理には、塩酸・硫酸等の酸性溶液を使用している。その他、Niめっきなどの予備処理めっきを行うなど、予め微量のめっきをしておくことで、その後に設けられるめっき皮膜との密着性を改善する方法も知られている。

## 【0006】

2

【発明が解決しようとする課題】しかし、C、H、O からなる高分子有機物を含有する複合 Zn 系合金電気めっき鋼板を製造するに際しては、前記母材表面に特殊な元素が濃化している母材以外でも従来の Zn 系合金と比較し、同等の密着性を得ることが困難であった。

【0007】また、予備処理めっきも実際の効果は十分でなく、特に上述のような複合 Zn 系合金電気めっきの場合には密着性改善効果が十分ではない。本発明の第一の目的は、このような従来技術の問題点を解決し、めっき密着性を改善した Zn 系合金電気めっき鋼板の製造方法を提供することである。

【0008】本発明のより具体的な目的は、密着性を安定化させた、Co、Fe、Ni、Cr、Mn の少なくとも 1 種以上および C、H、O からなる高分子有機物を含有する複合 Zn 系合金電気めっき鋼板の製造方法を提供することである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】金属板に電気めっきを施す前には、母材を脱脂、酸洗して金属表面を活性化するための前処理が施される。前処理時の酸洗方法には、母材を酸溶液に浸漬して酸化物を溶解除去する浸漬酸洗方式と、酸溶液に浸漬して母材と溶液間に電位差を与えて電気分解して発生するガスによる機械的な作用と発生期の水素による還元力を付加して酸化物の溶解除去を促進させる電解酸洗方式とがある。

【0010】浸漬酸洗法は酸洗液の濃度、温度および純度などの作業条件を厳密に管理して行えば良好な密着性を有するめっき鋼板が得られるが、その酸洗速度は  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  などの酸洗液中の不純物イオン等、酸洗液の性状に大きく影響される。また、母材の表面性状によっては酸化物の除去力が不足して密着性不良が生じることがある。他方、電解酸洗法は酸洗速度が速いうえ、電気分解時の電流量の制御による酸洗速度の調整が可能であるので前処理手段として広く用いられている。

【0011】本発明者らは、複合 Zn 系合金電気めっきの安定した密着性を得るため、その密着性劣化要因を、母材の表面分析や酸洗条件を変更した試験により鋭意研究を重ねた。

【0012】その結果、高分子有機物を含有する複合 Zn 系合金電気めっき鋼板のめっき密着性は、めっき母材の表面状態と前処理方法に大きく影響されることが判明した。そしてこのめっき密着性は母材表面のマイクロオーダーの物理的形状により大きく左右されることが判明した。このマイクロオーダーの物理的形状を有する母材でめっき密着性が劣化する要因として、マイクロ形状部へのめっきのツキマワリ性が悪いことが考えられ、それによって、めっき密着面積率低下が生じ、密着性が劣化すると推定している。

【0013】すなわち、めっき皮膜の密着性の好ましくない場合のめっき前の母材表面には、直径が数十ないし

(3)

3

数百nm(ナノメートル)の極めて微小な凹み(マイクロピット)が多数観察された。めっき皮膜の密着性の劣化は、マイクロピットへのめっき材料のツキマワリ(電析)性がよくないこと、その結果、めっき皮膜と母材表面との結合が弱くなることが影響しているものと推察された。マイクロピットは、めっきの前処理として施される電解酸洗条件の変動に付随して発生することが多く、特に母材を陽極にして電気分解する陽極電解酸洗法ではその傾向が強く現れた。

【0014】密着性不良の原因をさらに詳しく把握するために、本発明者らは、極低炭冷延鋼板を母材とし、酸洗時間を同一として酸洗の度合いを電解酸洗時の単位面積当たりの電気量の変更により種々変更した前処理を施してから、同一条件でめっきして亜鉛合金系めっき鋼板を作製し、めっき皮膜の密着性を調べた。その結果、母材の表面に微小凹凸マイクロピットが多数観察される場合、めっき皮膜の密着性が悪いことが分かった。

【0015】ところで、この密着性劣化を引き起こす母材表面の形状変化は、例えば酸洗液の劣化より、母材アノード溶解を生じさせる酸洗液中の共存元素の影響や、電解脱脂・電解酸洗条件などにより生じる。

【0016】この結果から、本発明者らはめっき前母材表面のマイクロオーダーの形状を整える処理として、チオ尿素を15ppm以上添加した酸洗液にて、浸漬酸洗または30c/dm<sup>2</sup>以上の電気量にて電解酸洗を行い、次いで電気めっきを施すことにより複合Zn系合金電気めっきのめっき密着性が安定化することを見出した。

【0017】もちろん、本発明は上述の複合亜鉛合金めっき皮膜の密着性改善を意図しているが、本発明によるめっき皮膜の密着性改善効果は、そのような複合めっき皮膜や合金めっきに留まらず、一般的に鋼材に対する電気めっき皮膜の密着性改善に効果がある。

【0018】したがって、本発明は、広義には、チオ尿素を15ppm以上500ppm以下添加した酸洗液にて、浸漬酸洗または好ましくは30c/dm<sup>2</sup>以上の電気量にて電解酸洗を行い、次いで例えばZn系合金の電気めっきを行うことを特徴とするめっき密着性に優れた電気めっき鋼板の製造方法である。

【0019】本発明において、より特定的には、前記Zn系合金は、Co、Fe、Ni、Cr、およびMnから成る群から選んだ1種または2種以上を含有するZn系合金である。さらに、好適態様として、前記Zn系合金は、Co、Fe、Ni、Cr、およびMnから成る群から選んだ1種または2種以上、合計で0.01~10wt%、およびC、H、Oからなる高分子有機物を含有する複合Zn系合金である。

【0020】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態について詳細に説明する。なお、本発明は、めっき皮膜が、C、Fe、Ni、Cr、およびMnから成る群から選んだ1種または2種以上、合計で0.01~10wt%、およびC、H、O

4

からなる高分子有機物をC含有量で0.01~10wt%を含有する複合Zn系合金めっき皮膜であるときに、特に顕著なめっき密着性を発揮することから、以下においてはそれを例にとりて本発明を説明する。

【0021】めっき母材としては、公知の絞り用鋼板や高張力鋼板等の冷延鋼板を用いるのが好ましいが、これに限定する必要はなく、自動車車体の軽量化のために用いる高張力鋼板など、使用目的、使用部位に応じて任意の金属板を母材として用いることができる。

【0022】母材の前処理は、公知の方法により脱脂した後、公知の酸溶液、例えば硫酸水溶液を用いて浸漬酸洗または電解酸洗を行う。本発明は、酸洗液へチオ尿素を15~500ppmという極く少量添加することにより、酸洗液中の母材アノード溶解を促進する共存元素の影響を無くすことと、かつ鋼板表面を均一にエッチングし粒内腐食による表面の微小凹凸をも減少させることという、従来予想されなかった効果を利用するのである。

【0023】本発明によれば、このようにチオ尿素を極く微量含有する酸洗処理液を用い、酸洗条件を無通電または30c/dm<sup>2</sup>以上の電気量として鋼板表面をエッチングすることにより、マイクロオーダーの母材表面形状が均一化するため、例えば、C、H、Oからなる高分子有機物を含有する複合Zn系合金電気めっき鋼板のめっき処理を施した場合にもめっき密着性が安定化するのである。

【0024】従来にあっても、チオ尿素は、酸洗におけるインヒビタとして知られているが、その場合の添加量は0.1~0.5%というようになりかなり高濃度で添加される。これは、表面仕上や腐食抑制のためである。

【0025】しかし、本発明によれば、極く少量添加することで微小凹凸を消失させるのであって、これは他の慣用のインヒビタ(でんぶん、アニリン等)には見られないチオ尿素に特有の現象であって、しかも、C、H、Oからなる高分子有機物を含有する複合Zn系合金電気めっきを行う場合の予備処理としてそのような酸洗を行う場合には特に顕著な効果が見られるのである。それは、マイクロオーダーのエッチピットを防止すると考えられる。

【0026】ここに、本発明におけるチオ尿素の作用をまとめると次の通りである。金属板に電気めっきを施す前には、母材を脱脂、酸洗して金属表面を活性化するための前処理が施される。前処理時の酸洗方法には、母材を酸洗液に浸漬して酸化物を溶解除去する浸漬酸洗方式と、酸洗液中に浸漬し電位差を与えて電気分解し、発生するガスによる機械的な作用と発生期の水素による還元力を付加して酸化物の溶解除去を促進させる電解酸洗方式がある。これらの酸洗後の表面は、酸洗液の性状(Fe<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>などの不純物イオン等)や母材の表面性状(純度、組成、加工、熱処理の程度等)に大きく影響され、めっきの密着不良が生じることがある。

【0027】めっき条件は同一でも、めっき皮膜の密着

(4)

5

性レベルに変動が生じる場合がある。めっき皮膜の密着性が好ましくない場合のめっき前の母材表面には、直径が数十から数百nmの極めて微小な凹みが多数観察された。このマイクロオーダーの物理的形狀を有する母材にて、めっき密着性が劣化する要因としては、マイクロ形状部へのめっきのツキマワリ性が悪いことが考えられる。この密着性劣化を改善するには、マイクロオーダーの凹凸を減少させることが必要である。

【0028】チオ尿素添加の効果として、酸洗液中の母材アノード溶解を促進する不純物の影響を抑制すること（インヒビターの効果）と、アノード金属表面上の微小凹凸により液相中のチオ尿素の濃度勾配に差異を生じ、これによって拡散電流が影響を受け、凸部に電流がより集中し、この結果、表面の微小凹凸が消失すること（微小凹凸消失効果）が考えられる。

【0029】本発明におけるめっき前処理としての好適酸洗条件は1例を挙げれば次の通りである。

浸漬酸洗： $\text{H}_2\text{SO}_4$  5%、温度55℃、チオ尿素100ppm

電解酸洗： $\text{H}_2\text{SO}_4$  5%、温度55℃、チオ尿素100ppm、電流量密度30c/dm<sup>2</sup>

本発明の好適実施態様によれば、めっきすべきZn系合金として、Co、Fe、Ni、CrおよびMnから成る群から選んだ1種または2種以上を合金元素として含むZn系合金が例示される。

【0030】さらに具体的には、上記合金元素の皮膜中の合計含有量は、0.01～10wt%に制限されるが、その限定理由は次の通りである。無塗装での耐食性（耐穴明き性）を良好に保つため0.01%以上添加する。

【0031】合金添加元素以外の残余は実質的にZnである。合金元素の添加量が低い場合は、めっき皮膜中のZnは犠牲防食性が優れた $\eta$ 相の形で存在するが、合金元素の添加量が10%を越えると $\eta$ 相が消失し、めっき皮膜の犠牲防食機能が低下して塗装後の端面耐食性が損なわれる。また $\eta$ 相は展延性があり、鋼板あるいはアルミニウム合金板と結晶学的に整合性を保っているため素地金属板との密着力に優れている。したがって、合金元素の含有量は10%を上限とする。好ましくは、1～5%である。

【0032】さらに本発明の好適実施態様にあつては、C、H、Oから成る高分子有機物がC含有量で、0.01～10wt%の量だけめっき皮膜に含まれ、複合めっき皮膜を構成する。

【0033】ここに、C、H、Oからなる高分子有機物とは、デキストリン、デキストランあるいはこれらと同等の効果を持つ少なくとも1種の高分子量の有機化合物、および／または、電気めっきの際に分解あるいは重合等の反応によってこれらから生じた高分子量の有機化合物を意味する。このC、H、Oからなる高分子有機物は、皮膜全体の重量に対してC含有量で0.01～10%含有される。

6

【0034】かかる高分子有機物の含有量が0.01%に満たない場合、無塗装での耐食性が不十分となり、一方、その含有量が10%を越えると、めっき作業が困難になるうえ、耐食性も損なわれる。好ましくは、1～5%である。

【0035】本発明において酸洗液に添加するチオ尿素としては、ジエチルチオ尿素、ジブチルチオ尿素等が例示される。かかるチオ尿素の添加量が15ppmに満たない場合、鋼板との密着性が低下する場合があります。安定した密着性を得るためには15ppm以上の添加が必要となる。一方、500ppmを越えると、経済的に不利となるため、上限を500ppmとする。好ましくは、100～200ppmである。

【0036】ここで、一般的に酸洗液に添加されるインヒビタとしてのチオ尿素の作用と本発明におけるそれとの差異について説明すると次の通りである。まず、従来、インヒビタは0.1～0.5%とかなり高濃度で添加されており、これは酸洗により部分的に地鉄が露出溶解していくため、鋼板の肌荒れ、水素脆性、鉄損失などを防止するための保護の役割であり粗大凹凸の部分のみを平滑化する作用を利用するものである。したがって、そのようなインヒビタはもっぱら熱処理の前後処理のようなスケール落とし、等の場合に添加されていた。めっき皮膜の密着性改善のために、微小凹凸の平滑化を目的に用いられることはなかった。

【0037】本発明においてめっき皮膜の付着量は任意であるが、好ましくは5～100g/m<sup>2</sup>とするのがよい。次に、実施例によって本発明をその作用効果とともにさらに具体的に説明する。

【0038】

【実施例】板厚0.8mmのSPCC冷延鋼板を、脱脂後、表1に示す共存元素を添加した酸洗液へのチオ尿素添加と電解条件の組み合わせで、酸洗処理を施した。酸洗条件は表2にまとめて示す。

【0039】このようにして脱脂、酸洗された冷延鋼板は、下記組成のめっき浴を使用して、各合金元素およびC、H、Oからなる高分子有機物を含有する複合Zn-Co系合金電気めっきを30g/m<sup>2</sup>施した。

【0040】<めっき条件>

ZnSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O：1～40重量%

CoSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O：0～40重量%

NiSO<sub>4</sub>・6H<sub>2</sub>O：0～40重量%

FeSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O：0～40重量%

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>：5～15重量%

デキストリン：0～40重量%

pH：1.8

温度：50±2℃

液流速：1.0m/秒

電流密度：20～150 A/dm<sup>2</sup>

このようにして得られた複合Zn系合金電気めっき鋼板から試験材を採取し、これら試験材のめっき密着性評価を

(5)

7

デュボン衝撃剥離試験(1.0Kg×50cm、6mmφ、裸裏打)により評価した。

【0041】すなわち、デュボン衝撃剥離試験後、衝撃反対面を剥離試験用テープで剥離させ、テープに付着しためっき粒の明度(L値)をミノルタ社製色彩色差計CR-100を用いて測定し、得られたL値を密着コードに変換しこの密着コードを密着性評価の指針とした。密着コードは表3に示す。その他、試験材には、下記要領で、耐穴明き性、端面耐食性、加工性、そして溶接性についても性能評価を行った。

【0042】耐穴明き性:塩水噴霧(5%NaCl、35℃、7時間)→乾燥(50℃、2時間)→湿潤(RH85%、50℃、15時間)を1サイクルとする腐食サイクル試験を100サイクル実施後、最大腐食深さによって評価した。

◎:0mm、○:0.1mm未満、△:0.1~0.3mm、×:0.3mm超。

【0043】端面耐食性:上述の耐穴明き性の場合と同じ腐食サイクル試験を60サイクル行い、端面の赤錆発生面積率によって評価した。◎:赤錆発生なし、○:5%以下、△:10%以下、×:30%以下。

【0044】加工性:円筒深絞り試験を行い、側壁面のめっき皮膜の剥離率でもって評価し。◎:全く剥離なし、○:10%未満、△:30%未満、×:30%以上。

【0045】溶接性:抵抗スポット溶接を行い、ナゲット径が3.6mm以上となるまでの連続打点数をもって評価した。◎:2000回以上、○:2000~1500回、△:1500~\*

密着コード	明度(L値)
1	>90.0
1.5	89.5~90.0
2	88.0~89.5
2.5	87.5~88.0
3	87.0~87.5
3.5	85.0~87.0
4	83.5~85.0
4.5	82.0~83.5
5	80.0~82.0
5.5	76.5~80.0
6	<76.5

1:めっき剥離無

2:めっき剥離が極くわずかに発生

3:めっき剥離がわずかに発生

4:めっき剥離が若干発生

5:めっき剥離が発生

6:めっき剥離が多い

【0049】

8

\*1000、×:1000回未満。

【0046】これらの試験結果は、図1、図2、そして表4にまとめて示す。表4における比較例では酸洗に際してチオ尿素は添加しなかった。なお、有機物の含有量は、5%硫酸でめっき皮膜を溶解し、溶液中の高分子有機物をグルコースに分解した後、フェノール硫酸法によりグルコース量を定量して測定した。またその分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィ法で測定した数平均分子量を用いた。

10 【0047】

【表1】

酸洗液中共存元素濃度(ppm)

元素	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
濃度	3000	7000	5

【表2】

浸漬	電解
硫酸5%水溶液	硫酸5%水溶液
チオ尿素 100ppm	チオ尿素 100ppm
温度:55℃	温度:55℃
時間:2秒	時間:2秒 通電量:30c/dm <sup>2</sup>

【0048】

【表3】

目標とする密着性レベル

50 【表4】

(6)

9

10

区分	No	付着量 ( $\mu\text{m}^2$ )	含有量				有機物 種類	分子 量	性能評価				密着 コード
			Co (%)	Ni (%)	Fe (%)	有機物 C (%)			耐欠明 き性	塩面 耐食性	加工 性	溶接 性	
本 発 明 の 例	1	20.5	0.9	—	—	1.2	チオ尿素	10 <sup>4</sup>	◎	◎	◎	◎	*
	2	20.0	1.0	—	—	0.3	"	10 <sup>4</sup>	◎	◎	◎	◎	*
	3	20.0	1.0	—	—	4.0	"	10 <sup>4</sup>	◎	◎	◎	◎	*
	4	40.0	4.9	—	—	0.1	"	10 <sup>4</sup>	◎	◎	◎	◎	
	5	99.8	9.0	—	—	9.2	"	10 <sup>4</sup>	◎	◎	◎	◎	
	6	100.2	9.0	—	—	5.0	"	10 <sup>4</sup>	◎	◎	◎	◎	
	7	20.0	0.9	—	—	0.02	"	10 <sup>4</sup>	◎	◎	◎	◎	
	8	18.0	0.9	—	—	0.23	"	10 <sup>4</sup>	◎	◎	◎	◎	
	9	50.0	0.9	—	—	0.65	"	10 <sup>4</sup>	◎	◎	◎	◎	
	10	48.0	0.9	—	—	0.81	"	10 <sup>4</sup>	◎	◎	◎	◎	
	11	36.0	1.2	6.0	—	0.80	"	10 <sup>4</sup>	◎	◎	◎	◎	
	12	50.0	1.2	6.0	—	0.55	"	10 <sup>4</sup>	◎	◎	◎	◎	
	13	40.0	1.2	6.0	—	0.32	"	10 <sup>4</sup>	◎	◎	◎	◎	
	14	40.0	1.2	6.0	—	1.81	"	10 <sup>4</sup>	◎	◎	◎	◎	
	15	49.0	1.2	6.0	—	1.54	"	10 <sup>4</sup>	◎	◎	◎	◎	
	16	78.0	3.1	—	4.0	2.67	"	10 <sup>4</sup>	◎	◎	◎	◎	
	17	133.0	3.1	—	4.0	2.01	"	10 <sup>4</sup>	◎	◎	◎	◎	
	18	123.0	3.1	—	4.0	4.11	"	10 <sup>4</sup>	◎	◎	◎	◎	
	19	180.0	3.1	—	4.0	4.25	"	10 <sup>4</sup>	◎	◎	◎	◎	
	20	166.0	3.1	—	4.0	7.01	"	10 <sup>4</sup>	◎	◎	◎	◎	
	21	46.0	—	8.3	—	0.81	"	10 <sup>4</sup>	◎	◎	◎	◎	
	22	48.0	—	3.0	4.2	2.66	"	10 <sup>4</sup>	◎	◎	◎	◎	
	23	68.0	—	3.0	4.2	2.11	"	10 <sup>4</sup>	◎	◎	◎	◎	
	24	50.0	1.0	2.5	5.0	1.32	"	10 <sup>4</sup>	◎	◎	◎	◎	
	25	45.0	1.0	2.5	5.0	1.44	"	10 <sup>4</sup>	◎	◎	◎	◎	
	26	30.0	1.0	2.5	5.0	0.98	"	10 <sup>4</sup>	◎	◎	◎	◎	
比 較 例	27	20.3	0.9	—	—	2.0	"	10 <sup>4</sup>	△	△	○	○	
	28	19.8	1.1	—	—	0.01	"	10 <sup>4</sup>	×	△	×	△	
	29	100.0	9.4	—	—	12.1	"	10 <sup>4</sup>	○	○	×	×	
	30	20.0	0.9	—	—	0.003	"	10 <sup>4</sup>	△	△	△	△	
	31	40.1	5.1	—	—	0.001	"	10 <sup>4</sup>	△	△	△	△	
	32	20.9	1.1	—	—	0	無添加	—	×	△	×	△	
	33	20.0	1.2	—	—	0.80	アミン類	—	×	○	◎	○	
	34	20.5	2.0	—	—	0.92	"	—	△	○	◎	○	
	35	20.3	1.5	—	—	1.30	アミン類	—	△	○	○	○	
	36	75.0	0.009	—	—	1.35	アミン類	10 <sup>4</sup>	△	×	△	×	
	37	60.0	—	12.0	—	1.32	"	10 <sup>4</sup>	△	×	△	○	
	38	3.6	0.9	—	—	0.123	"	10 <sup>4</sup>	×	×	◎	○	
	39	357	0.9	—	—	1.08	"	10 <sup>4</sup>	◎	◎	△	×	
	40	48.0	0.9	—	—	0.008	"	10 <sup>4</sup>	×	×	◎	×	
	41	14.0	0.9	—	—	0.0009	"	10 <sup>4</sup>	×	×	◎	△	
	42	19.0	0.9	—	—	1.30	"	10 <sup>4</sup>	×	×	◎	×	
	43	30.0	—	—	—	0.99	"	10 <sup>4</sup>	×	×	△	△	

(注) \* 浸漬法 (他は電解法)

【0050】図1は、実施例No.1の場合について、チオ尿素の添加量を種々変更した場合にめっき皮膜の密着性がどのように変化するかを見たグラフであって、浸漬酸洗だけの場合と、通電量 $30\text{c}/\text{dm}^2$ の電解酸洗を行った場合の両方のデータを示す。

【0051】図1の結果から、チオ尿素の添加量としては、15ppm以上あれば密着性が良好な領域となるが、連続処理を行った場合、チオ尿素の分解や酸洗液の持ち出しによりチオ尿素濃度は減少していくため、より望ましくは100ppm程度である。

【0052】図2は、酸洗液にチオ尿素を100ppm添加した行った電解酸洗の場合について、電解酸洗電気量と密着コードの関係を示しているが、図2の結果から、酸洗浸漬または電気量 $30\text{c}/\text{dm}^2$ 以上にて密着コードの安定化が図られていることが分かる。

【0053】以上の結果から、0.01~10wt.%のCo、Fe、Ni、Cr、Mnの少なくとも1種以上および0.01~10wt.%の

C、H、Oからなる高分子有機物を含有する複合Zn系合金電気めっき鋼板のめっき密着性を確保するためには、酸洗液へのチオ尿素を15ppm以上添加し、さらに好ましくは電解酸洗処理方法として酸洗電気量を $30\text{c}/\text{dm}^2$ 以上とすることが必要であることが分かる。

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、チオ尿素添加と電解酸洗条件の組み合わせにより、母材表面のマイクロオーダーの物理的形狀に密着性が大きく影響される、C、H、Oからなる高分子有機物を含有する複合Zn系合金電気めっき鋼板のめっき密着性を確保したため、効率的製造と安定した品質を得ることが可能となった。

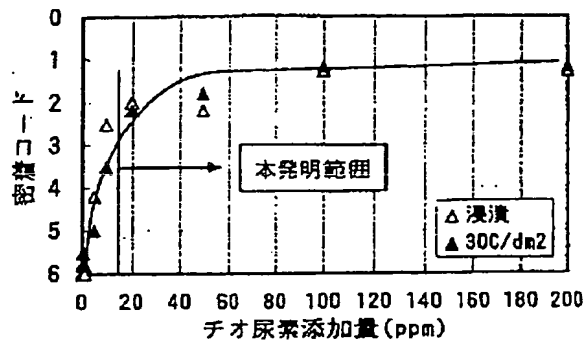
【図面の簡単な説明】

【図1】チオ尿素添加量と密着コードを示すグラフである。

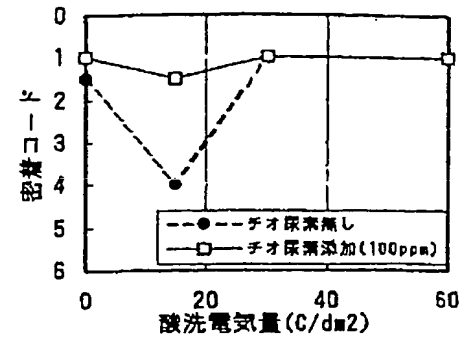
【図2】酸洗電気量と密着コードを示すグラフである。

(7)

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 但田 賢哉  
茨城県鹿嶋市大字光3番地 住友金属工業  
株式会社鹿島製鉄所内

Fターム(参考) 4K024 AA15 AA17 AA18 AA19 AA20  
AB01 AB19 BA03 BC01 CA02  
DA02 DA03 GA01  
4K053 PA02 PA12 QA01 QA07 RA15  
RA51 RA54 TA09 TA16